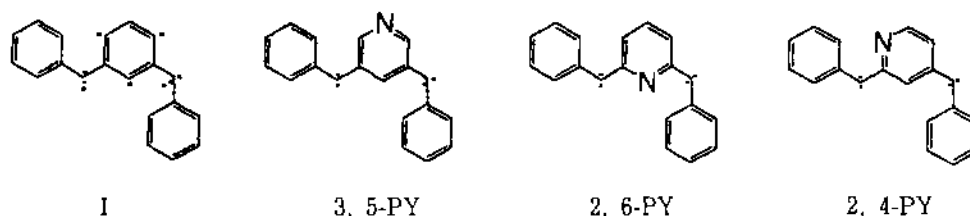


氏名	豊 率 英
学位の種類	博士(理 学)
学位記番号	第3392号
学位授与年月日	平成10年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位論文名	A Study of Spin Alignment in Heteroatomic π - Conjugation Systems and Heterometallic Complexes (ヘテロ原子を導入した π 共役系とヘテロ金属錯体のスピン整列の研究)
論文審査委員	主 査 教 授 伊藤 公一 副主査 教 授 工位 武治 副主査 教 授 中島 信昭

論 文 内 容 の 要 旨

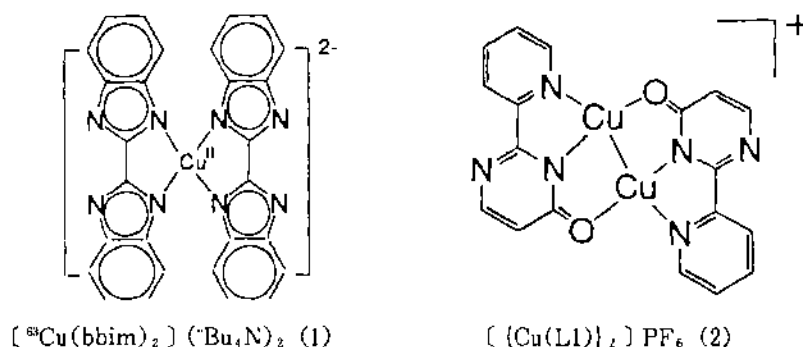
本論文は、ヘテロ金属錯体及びヘテロ原子を導入した π 共役系のスピン整列に関するものである。本論文は2部から構成されており、分子のスピン整列に関して、[(1)新規ヘテロ環を導入したカルベンのスピン整列に対しヘテロ原子の影響と分子構造・電子構造の解明, (2)ヘテロ金属錯体の電荷の揺動とスピンの非局在化との相互作用の解明]を行うことによってスピン科学と分子磁性の研究に寄与することを目的とした。

第1部の第1章では、新規高スピンヘテロ分子系のESRによる研究について述べた。これまで π 共役系のトポロジー的対称性を利用して m -フェニレンビス(フェニルメチレン) [I] に代表されるような骨格が炭素原子のみからなるホモ共役系高スピン有機分子の研究が行われてきた。ここでは、 π 共役系にヘテロ原子を含むヘテロ π 共役系におけるスピン整列機構を調べるために、ピリジン環をカップラーとして用いた新規高スピン分子モデル3,5-PY, 2,6-PY, 2,4-PY [PY:ピリジンビス(フェニルメチレン)]を設計・合成し、それらの電子状態を無秩序配向ESR法により研究した。交互炭化水素における非結合性軌道のMO係数が小さな位置に導入した分子3,5-PYでは、二種類の五重項高スピン状態は観測され、ヘテロ原子によるスピン分極の効果がスピン整列に大きく影響していないことを示した。一方、交互炭化水素における非結合性軌道のMO係数が大きな位置(*)に導入した分子2,6-及び2,4-PYでは、五重項高スピン状態は観測されず、 π 電子ネットワークにおける窒素原子の導入位置により大きく電子状態が影響を受けることがわかった。



第2部の第2章では、2,2'-ビベンゾイミダゾレート配位子を用いた擬一次元型ヘテロ金属高分子錯体モデル $[^{63}\text{Cu}(\text{bbim})_2](^+\text{Bu}_4\text{N})_2$ (1)の基本骨格の結晶構造と磁気的性質について述べた。多機能性を有する分子性物質の探求、合成を目指す研究において、低次元伝導性或いは磁性を示す物質は特に注目を集め、その基礎・応用研究が盛んに行われている。2,2'-ビベンゾイミダゾレート配位子(bbim)は水素結

合的性質をもち、擬一次元的なネットワークを有する金属錯体を形成する興味深い配位子である。擬一次元型ヘテロ錯体モデルの基本骨格として、このbbim配位子を用いて1を合成し、X線結晶構造解析及び単結晶ESR測定を行った。ESRの解析から得られたCu(II)サイトの特異な構造はX線結晶構造解析の結果と一致した。またメタノール剛体溶媒中で観測された1のESRスペクトルの解析結果から $^{63}\text{Cu(II)}$ のd軌道上の不對電子密度を計算し、 $^{63}\text{Cu(II)}$ と配位子間の結合性を明らかにした。



第2部の第3章では、2-(2'-ピリジル)-4(3H)-ピリミジノン誘導体(HL1)を用いた一次元型ヘテロ銅二核混合原子価錯体 $[\text{Cu}(\text{L1})_2] \text{PF}_6$ (2)の単結晶ESRによる研究について述べた。単結晶ESR法を用いて、二つの銅イオン $[\text{Cu(II)}, \text{Cu(I)}]$ がお互いに同一の配位結合構造を持つ新規な平面混合原子価錯体(2)の電子状態について検討した。観測された単結晶ESRスペクトルは、 $\text{Bo} // c$ 軸方向で最大のg値及び最大の超微細結合分裂を示し、ab面内ではg値ま異方性及び超微細結合分裂は観測されずほぼ等方的であった。 $\text{Bo} // c$ での観測された9本線は分子内の二つの銅 ($I=3/2$) に由来する7本線 (1:2:3:4:3:2:1) を二種類考えることにより現象論的に説明することができる。一方、電荷が非局在化した状態と一方に局在化した状態(電荷秩序状態)の間の温度可逆的な転移を、振電相互作用を導入することによって説明するアプローチを考察した。結晶中で、このような混合原子価状態の転移現象を見出した例は、ほとんどなくこれ迄の単純な解釈は再検討が必要であることを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ヘテロ原子を含む π 共役系とヘテロ金属錯体のスピン整列に関する研究を述べたもので、第1部と第2部から構成されている。

第1部第1章は純有機化合物のスピン整列におけるヘテロ原子効果の原因を明らかにしたものである。これまで、*m*-フェニレンビス(フェニルメチレン)に代表されるような炭素原子を骨格とするホモ共役系高スピン分子については、トポロジーに基づくスピン整列の指導原理が明らかになっている。そこで本論文では、この代表的な高スピン分子の基本骨格である中央のベンゼン環に窒素原子を導入し、3種のピリジンビス(フェニルメチレン)異性体についてヘテロ原子を効果を調べた。その結果、ベンゼン環内で大きな正のスピン密度をもつ活性炭素原子を窒素原子で置換すると、スピン密度が劇的に変化して高スピンから低スピン状態に変わるが、小さな負のスピン密度をもつ非活性炭素原子を置換してもスピン整列に変化はなかった。これより、ヘテロ原子によるスピン分極がスピン整列におけるヘテロ原子効果の原因であることが明らかになった。

第2部は、擬一次元型磁性高分子を構築するときの基本骨格となるヘテロ金属錯体に関する研究で、第2章と第3章から構成される。第2章は2,2'-ビベンゾイミダゾレート配位子(bbim)を用いたCu(II)金属錯体の研究である。X線結晶解析とESRの超微細構造から中心金属と配位子間の結合性を調べ、金

属サイトが正四面体対称から大きく歪んでいることを明らかにした。第2部第3章は、2-(2'-ピリジル)-4(4*H*)-ピリミジノン誘導体を用いたヘテロ銅二核混合原子価錯体のESRによる研究である。単結晶ESRの超微細構造の温度変化より、電荷が非局在化した状態と一方に局在化した状態間の可逆的な転移を、振電相互作用を導入することによって説明しているが、このような混合原子価状態の転移現象の報告は殆どない。

このように、本論文はヘテロ原子を含む系の磁性を解明することにより、スピン化学と分子磁性の研究に寄与するところが大きく、博士(理学)を授与するに値すると審査した。